NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ADOLPHE CARNOT,

INGÉNIEUR EN CHEF DES MINES,

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DIRECTEUR DES LABORATOIRES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DES MINES,

PROFESSEUR DE MINÉRALOGIE ET DE GÉOLOGIE A L'INSTITUT AGRONOMIQUE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1894

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Adolphe CARNOT.

Après m'être occupé, pendant quelques années, de Métallurgie et de Géologie agricole, j'ai été conduit par les circonstances à me spécialiser dans les recherches d'Analyse chimique, soit en vue de mon enseignement oral et pratique à l'École des Mines, soit pour la direction des analyses du Bureau d'essai, où se présentent les matières minérales les plus variées.

J'exposerai les méthodes nouvelles d'analyse, auxquelles ont abouti mes recherches; mais je passerai sous silence les modifications moins importantes, que j'ai pu introduire dans les procédés connus antérieurement et qui trouveront place dans un *Traité d'Analyse minérale,* actuellement en préparation.

Je ferai connaître ensuite brièvement mes autres travaux de Chimie : Mémoires métallurgiques, analyses de minéraux nouveaux, séries d'analyses effectuées par moi ou sous ma direction au Bureau d'essai.

Enfin je dirai quelques mots des Notes diverses que j'ai publiées touchant à la Physique, à la Géologie et à l'Hygiène publique.

MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE.

I. — Recherche qualitative et dosage pondéral ou volumétrique du potassium au moyen des sels de bismuth.

En étudiant les composés du bismuth, mon attention s'est fixée sur des sels doubles de ce métal, qui n'avaient pas encore été signalés et qui sont doués de quelques propriétés remarquables, les hyposulfites.

Un mélange en proportions convenables de chlorure de bismuth et d'hyposulfite de sodium peut être additionné d'eau sans qu'il y ait précipitation du bismuth, ou bien additionné d'alcool sans qu'il y ait précipitation de l'hyposulfite, contrairement à ce qui a lieu pour le sel de bismuth et pour l'hyposulfite de sodium, lorsqu'ils sont isolés. Les mêmes propriétés se retrouvent dans les sels analogues de bismuth et d'ammonium, de lithium, de calcium, de magnésium, etc. Ceux de baryum et de strontium forment des précipités blancs, gélatineux, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'hyposulfite double de bismuth et de potassium et celui de bismuth et de rubidium sont, au contraire, très solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool suffisamment concentré ; le précipité est jaune serin, d'autant plus cristallin qu'il est produit plus lentement ; il peut même être obtenu en aiguilles bien distinctes, d'un jaune verdâtre, sur les membranes d'un dialyseur permettant le mélange graduel de l'alcool et de la solution aqueuse d'hyposulfite double.

La composition de l'hyposulfite de bismuth et de potassium répond à la formule

$$Bi^2O^3, 3KO, 6S^2O^2 + 2HO.$$

La formation de ce précipité jaune, très abondant pour la quantité de bismuth contenu, fournit un caractère très sûr et très sensible pour reconnaître la présence du potassium, même en quantité minime, dans un mélange de sels ; le rubidium seul pourrait ête confondu avec lui, mais on sait combien ce métal est rare ; quant au baryum et au

strontium, s'ils existaient dans la solution, il serait facile de les éliminer avant de chercher le potassium.

Les réactifs nécessaires pour cette recherche sont : une dissolution alcoolique de chlorure de bismuth et une dissolution aqueuse concentrée d'hyposulfite de sodium ou de calcium. Ces deux réactifs doivent être conservés à part : on les mêle en proportions convenables et on y ajoute 10 parties d'alcool à $\frac{92}{100}$. Si l'on verse alors quelques gouttes du liquide renfermant le sel de potassium et qu'on agite, il se fait aussitôt un précipité jaune.

Pour découvrir une quantité minime de sel de potassium dans une dissolution, on commencera par en évaporer à sec une partie et on reprendra par quelques gouttes d'eau pour faire l'essai précédent; ou bien on déposera, à plusieurs reprises, quelques gouttes de la dissolution sur un petit morceau de papier à filtrer, qu'on trempera ensuite dans le réactif alcoolique, pour faire apparaître la couleur jaune sur les bords du papier.

La recherche qualitative du potassium est devenue facile par ce moyen, tandis qu'elle était auparavant longue et délicate, surtout en présence de sels ammoniacaux. On peut, par le même moyen, faire la détermination quantitative de la potasse, soit par pesée, soit au moyen des liqueurs titrées.

Pour le dosage pondéral, après avoir formé le précipité jaune d'hyposulfite double de bismuth et de potassium, il faut le recevoir sur un filtre, le bien laver à l'alcool, puis le redissoudre dans l'eau froide et faire : soit la précipitation du bismuth par le sulfhydrate d'ammoniaque et la pesée du sulfure, qui permettra de calculer le potassium ; soit l'élimination du bismuth par ébullition et l'évaporation de la liqueur, qui laissera pour résidu le sulfate de potasse :

$$Bi^2O^3, 3KO, 6S^2O^2 = Bi^2S^3 + S^3 + 3SO^2 + 3KOSO^3.$$

Le dosage volumétrique, beaucoup plus rapide, est fondé sur l'évaluation de l'acide hyposulfureux. Il se fait au moyen d'une solution titrée d'iode, qui donne lieu à la réaction suivante :

$$Bi^2O^3, 3KO, 6S^2O^2 + 3I = Bi^2I^3 + 3KOS^4O^5.$$

Le terme exact de la réaction est marqué par un changement brusque

de coloration en présence d'empois d'amidon. L'opération est rapide et exacte; elle n'exige la séparation préalable d'aucune des bases qui se rencontrent ordinairement avec la potasse, telles que soude, lithine, ammoniaque, chaux, magnésie, oxydes de fer, de manganèse, etc.; elle s'applique indifféremment aux chlorures, aux nitrates, aux carbonates, aux phosphates. Elle peut même s'employer en présence de sulfates; mais alors, pour éviter la précipitation de sulfate de potasse, très peu soluble dans l'alcool, à côté de l'hyposulfite double, il faut ajouter du chlorure ou employer de l'hyposulfite de calcium, afin de former du sulfate de chaux insoluble qui ne gêne pas le dosage.

Cette méthode de recherche et de dosage volumétrique de la potasse est adoptée aujourd'hui dans un certain nombre de laboratoires pour l'examen des engrais potassiques, des terres végétales, des cendres de plantes, enfin des minéraux ou des roches qui peuvent renfermer cet alcali particulièrement utile à l'agriculture.

(*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, juillet et août 1876, juin et juillet 1877, février 1878. — *Congrès des stations agronomiques*, 1880.)

II. — Dosage du lithium au moyen du fluorure d'ammonium. Application aux eaux minérales.

La présence du lithium a été constatée dans un grand nombre d'eaux minérales, notamment dans des eaux riches en chlorures ou en carbonates alcalins. Son dosage présente une certaine importance, à raison des propriétés thérapeutiques qu'on s'accorde à lui attribuer; mais les procédés suivis pour opérer ce dosage laissaient beaucoup à désirer.

La méthode nouvelle se fonde sur la faible solubilité du fluorure de lithium comparée à celle du fluorure de sodium et surtout des fluorures de potassium, de césium et de rubidium. Après avoir déterminé les solubilités, dans l'eau pure et dans des mélanges d'eau, d'ammoniaque et de fluorure d'ammonium, j'ai montré comment on pouvait en profiter pour isoler le lithium à l'état de fluorure et le doser à l'état de sulfate. On trouve d'ailleurs une vérification de la pureté du produit, en comparant les poids successifs de fluorure et de sulfate obtenus successivement dans le même vase de platine.

J'ai appliqué cette méthode à l'examen de deux sources minérales de la Côte-d'Or, qui se montraient, au spectroscope, exceptionnellement riches en lithium, et dans lesquelles j'ai trouvé en effet : $0^{gr},069$ et $0^{gr},087$ de chlorure de lithium par litre d'eau.

(*Comptes rendus*, 23 et 30 juillet 1886.)

III. — Séparation de la baryte et de la strontiane.

Au cours d'une étude sur les vanadates métalliques, j'ai observé pour quelques-uns d'entre eux des propriétés susceptibles d'être utilisées pour l'analyse.

Le vanadate de baryte et celui de strontiane diffèrent tellement par leur degré de solubilité, qu'ils peuvent être séparés nettement, à la condition d'opérer dans une solution légèrement ammoniacale, contenant du sel ammoniac et un peu de vanadate d'ammoniaque en excès. Après quelques minutes d'ébullition, le vanadate de baryte forme des grains cristallins pesants, qui s'attachent à la fiole. On fait refroidir le liquide, on décante et on lave à l'eau froide; les deux vanadates se trouvent ainsi très nettement séparés et peuvent être facilement transformés pour le dosage, l'un en sulfate de baryte, l'autre en carbonate de strontiane.

J'ai, en même temps, indiqué le moyen de régénérer le vanadate d'ammoniaque, pour éviter de perdre un réactif d'un prix élevé.

(*Comptes rendus*, 20 juin 1887.)

IV. — Dosage de l'acide vanadique par les sels de baryum, de manganèse ou d'uranium.

J'ai montré que, pour arriver à un sel bien défini, il convient de ramener tout d'abord le composé vanadique à l'état de sel basique par ébullition avec un léger excès d'ammoniaque.

Ajoutant alors un peu d'azotate ou de chlorure de baryum, portant à l'ébullition pendant quelques instants seulement et refroidissant rapidement, on obtient tout le vanadium à l'état de vanadate bibarytique

$$VaO^5, 2BaO.$$

Procédant de même avec un sel de manganèse mêlé de sel ammoniac, on a le vanadate correspondant

$$VaO^5, 2MnO,$$

qui peut aussi servir au dosage du vanadium.

La précipitation est également complète avec les sels uraniques; mais, pour avoir un composé bien défini, il faut opérer en liqueur légèrement acétique, contenant une certaine quantité d'acétate d'ammoniaque.

Dans ces conditions, on obtient un vanadate d'urane et d'ammoniaque, que la calcination ramène à la composition

$$VaO^5, 2U^2O^3.$$

Ce mode de précipitation en liqueur acétique permet d'isoler l'acide vanadique des oxydes qui l'accompagnent en général dans la nature, comme les oxydes de plomb, de cuivre, de zinc, de manganèse, ainsi que des alcalis et des terres alcalines.

(*Comptes rendus*, 20 et 27 juin 1887.)

V. — Séparation de l'acide vanadique et des acides phosphorique et arsénique.

Ces trois acides, que l'on rencontre fréquemment ensemble dans un certain nombre de minéraux et de roches, présentent entre eux de grandes analogies, qui en rendent difficile la séparation exacte. Elle peut être réalisée au moyen des sels de strontium avec les précautions que j'ai indiquées, le phosphate et l'arséniate étant seuls précipités en solution chaude, légèrement ammoniacale et contenant du sel ammoniac; la solution, refroidie rapidement et filtrée, renferme l'acide vanadique, qui peut être dosé par l'une des méthodes précédentes.

(*Comptes rendus*, 20 juin 1887.)

VI. — Séparation du vanadium et du molybdène.

Les acides vanadique et molybdique peuvent être séparés d'une manière simple et précise en précipitant le premier à l'état de vana-

date de manganèse, comme je l'ai indiqué plus haut : on précipite le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque et ensuite le molybdène en décomposant le sulfosel par l'acide chlorhydrique. Le sulfure de molybdène MoS^2 est pesé après calcination dans un courant d'hydrogène sulfuré. (*Comptes rendus*, 27 juin 1887.)

VII. — Dosage de l'aluminium et du chrome ; séparation de ces deux métaux.

L'aluminium est presque toujours dosé à l'état d'oxyde, après précipitation de l'hydrate par l'ammoniaque ; j'ai reconnu qu'on obtenait un dosage au moins aussi exact, en opérant la précipitation à l'état de phosphate dans une liqueur très faiblement acide, contenant un excès de phosphate soluble et d'acétate d'ammoniaque. Le précipité calciné a pour composition

$$PhO^5, Al^2O^3.$$

On peut même quelquefois découvrir ainsi des traces d'alumine laissées dans la dissolution par l'emploi de l'ammoniaque seule, si l'ébullition n'a pas assez duré.

La même façon de procéder convient également pour le dosage du chrome, et cela non seulement avec les sels verts, mais aussi avec les sels violets de chrome, où la précipitation par l'ammoniaque seule est en défaut.

Elle donne également de bons résultats en partant des chromates alcalins, à la condition d'introduire un réducteur, par exemple en ajoutant, dans la solution légèrement acidifiée du chromate alcalin, des quantités convenables de phosphate, d'acétate et enfin d'hyposulfite de soude. L'ébullition prolongée pendant une heure environ fournit un précipité vert de phosphate hydraté, mêlé de soufre, qui devient par calcination,

$$PhO^5, Cr^2O^3.$$

Lorsque la dissolution alcaline renferme à la fois du chromate et de l'aluminate alcalin, on obtient une très bonne séparation des deux métaux en acidifiant un peu la liqueur par l'acide acétique, versant un excès de phosphate de soude et faisant bouillir pour précipiter le

phosphate d'alumine, puis ajoutant dans la solution filtrée de l'hyposulfite de soude et renouvelant l'ébullition pour réduire le chromate et précipiter le phosphate de chrome.

Cette méthode trouve son application dans l'analyse des fers chromés naturels; elle pourra s'employer aussi dans l'analyse des aciers préparés avec de l'aluminium et du chrome.

(*Comptes rendus*, 18 juillet 1881, 8 mai 1882.)

VIII. — Séparation de l'aluminium et du fer.

On connaissait depuis longtemps le moyen d'isoler les deux métaux par voie humide, en précipitant le fer seul par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence d'une suffisante quantité de tartrate ou de citrate alcalin; mais, s'il était ensuite facile de doser le fer, le dosage de l'alumine exigeait, au contraire, une série d'opérations fastidieuses. J'ai fait voir que l'on pouvait atteindre le but assez simplement par la précipitation du phosphate d'alumine en présence d'un léger excès d'acide acétique.

J'ai montré ensuite que l'on pouvait éviter la précipitation préalable du fer et obtenir le dosage direct de l'aluminium à l'état de phosphate, si l'on avait soin de réduire préalablement le sel ferrique à l'état de sel ferreux; le réactif qui convient le mieux pour cela est l'hyposulfite de soude, depuis longtemps recommandé par Chancel pour la séparation de l'hydrate d'alumine et qui ne réussit pas moins bien pour celle du phosphate d'alumine.

Cette méthode de précipitation présente le grand avantage de s'appliquer aux produits très divers et très nombreux, où se rencontrent à la fois le fer, l'alumine et l'acide phosphorique. Je citerai, parmi eux, les produits métallurgiques, métaux et scories, les minerais, les roches, les terres arables.

(*Comptes rendus*, 11 juillet 1881, 7 avril 1844, 15 décembre 1890.)

IX. — Recherche de très petites quantités d'aluminium dans les fontes et les aciers.

Il importe, dans des recherches aussi délicates, d'éviter toute introduction accidentelle d'alumine par les vases ou les réactifs. On se servira donc d'une capsule de platine, où l'on dissoudra 5^{gr} ou 10^{gr} de métal par l'acide chlorhydrique pur ; on filtre, on neutralise l'excès d'acide et on précipite le phosphate d'alumine avec un peu de phosphate ferrique et de silice par l'emploi de l'hyposulfite et de l'acétate de soude, à froid d'abord, puis à l'ébullition. Ce premier précipité, très peu volumineux, est soumis à un second traitement analogue, après séparation de la silice. On obtient ainsi tout l'aluminium à l'état de phosphate.

Mes premiers essais, faits en 1882 sur des fontes produites avec des minerais très alumineux, ont montré qu'elles ne renfermaient pas une quantité appréciable d'aluminium. J'en ai trouvé des quantités minimes dans quelques aciers obtenus à très haute température. Mais, depuis quelques années, on a commencé à introduire soit de l'aluminium, soit un alliage de fer et d'aluminium, dans les fontes ou les aciers, pour leur donner des qualités spéciales et, en particulier, pour obtenir des moulages sans soufflures.

Il faut pouvoir déterminer fréquemment la quantité d'aluminium qui subsiste à l'état d'alliage dans la fonte ou l'acier, afin de se rendre compte de la façon dont il agit sur les propriétés du métal. Il était donc intéressant de posséder une méthode simple et rapide pour faire de semblables essais. (*Comptes rendus*, 15 décembre 1890.)

X. — Recherche de très petites quantités de phosphore et d'arsenic dans le fer, la fonte et l'acier.

Le molybdate d'ammoniaque est un réactif d'une très grande sensibilité pour la recherche du phosphore ; mais son emploi direct sur les produits de la dissolution du fer ou de l'acier dans l'acide azotique donne lieu à quelques difficultés réelles, à cause de la proportion relativement très considérable du sel de fer. Pour les éviter, j'ai eu recours

à un moyen de concentration de l'acide phosphorique analogue à celui que j'ai déjà indiqué pour l'aluminium; il consiste à éliminer la plus grande partie du fer sous la forme de sel ferreux, tandis que l'acide phosphorique est maintenu à l'état de combinaison insoluble avec une petite proportion de peroxyde de fer ou d'alumine.

On attaque depuis 1^{gr} jusqu'à 5^{gr} et même 10^{gr} de métal par un réactif oxydant (acide chlorhydrique avec acide azotique ou avec chlorate de potasse), puis on étend d'eau et on filtre.

On sature par l'hydrogène sulfuré gazeux en excès, de manière à réduire le sel ferrique et à transformer l'arsenic en sulfure. On sépare le précipité et on le traite par le carbonate d'ammoniaque, pour dissoudre le sulfure d'arsenic, qu'on précipite et dose, s'il y a lieu.

La dissolution ferreuse, saturée presque entièrement par l'ammoniaque, puis chauffée à 100°, filtrée, additionnée de carbonate et d'acétate d'ammoniaque, soumise de nouveau à l'ébullition, donne, grâce à l'oxydation partielle, qui s'est produite au cours des opérations, un petit dépôt de phosphate ferrique, sur lequel on peut faire, dans des conditions très favorables, la recherche de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque.

On pourrait aussi, sur ce produit de concentration, doser directement l'acide phosphorique par le sel de magnésie, après avoir précipité le fer à l'état de sulfure, en présence du tartrate d'ammoniaque.

(Cours fait à l'École des Mines, depuis 1882.)

XI. — Recherche de l'acide phosphorique dans les roches et les terres végétales.

J'ai appliqué à cette question, si intéressante pour la Chimie agricole, le même procédé de concentration préalable que dans l'examen des produits métallurgiques.

On traite de 20^{gr} à 50^{gr} de matière, d'abord par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'eau régale à l'ébullition. La dissolution contient presque toujours, avec une grande quantité de fer, assez d'alumine pour opérer la concentration voulue; on en ajouterait, au besoin, $0^{gr},2$ à $0^{gr},3$. On sature, en majeure partie, les acides par l'ammo-

niaque et le carbonate; dans la liqueur froide et limpide, on verse de l'hyposulfite de soude, et, lorsque la coloration violette a disparu, de l'acétate de soude; on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure. On filtre et on lave à l'eau bouillante pour enlever tous les sels de fer, de chaux, etc. Le phosphate d'alumine resté sur le filtre avec du soufre est grillé doucement, puis repris par un peu d'acide nitrique; on fait alors, dans des conditions très favorables, la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque et la transformation en phosphate de magnésie. On peut même, ayant éliminé tout le fer et n'ayant gardé que l'alumine, doser le phosphore directement à l'état de phosphate de bismuth. (*Comptes rendus*, 7 avril 1884.)

XII. — Emploi de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée de Thenard ou bioxyde d'hydrogène a trouvé dans les arts industriels un certain nombre d'emplois intéressants et sa fabrication a pris une véritable importance. Le même réactif peut recevoir aussi dans l'analyse chimique d'utiles applications, à la condition d'être pur, notamment d'être exempt des phosphates et des fluorures qu'y introduisent souvent les nouveaux procédés de préparation. On trouve aujourd'hui de l'eau oxygénée pure chez certains fabricants; on peut aussi la purifier soi-même par distillation, comme l'a montré M. Hanriot; car il suffit, pour les analyses, d'avoir un réactif capable de dégager environ dix fois son volume d'oxygène.

J'ai utilisé l'eau oxygénée pure :

1° Pour le dosage de l'*arsenic*, en transformant le sulfure d'arsenic par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en arséniate, que l'on peut ensuite précipiter par les sels de magnésie, d'urane ou d'argent;

2° Pour le dosage de l'*antimoine*, en peroxydant aussi son sulfure par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, puis calcinant pour obtenir l'antimoniate d'oxyde d'antimoine;

3° Pour le dosage du *fer;* car les sels ferreux sont immédiatement transformés en sels ferriques, à froid ou à chaud, même dans une solution acide, par l'eau oxygénée, qui peut remplacer avantageusement les oxydants habituels.

XIII. — Action de l'eau oxygénée sur les composés du chrome.

Les sels de *sesquioxyde de chrome* peuvent être rapidement transformés en chromates par ébullition avec l'eau oxygénée, soit en présence de la potasse ou de la soude caustique, soit même en présence de l'ammoniaque, sans introduction d'alcalis fixes. De tous les procédés proposés pour la peroxydation du chrome, c'est le seul qui n'exige pas l'emploi d'alcalis fixes, avantage assez sérieux pour l'analyse pondérale.

Les *chromates* sont, au contraire, réduits par l'action de l'eau oxygénée dans une solution acide. Barreswil avait depuis longtemps signalé la belle coloration bleue qui prend naissance par la réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique et qui peut servir de signe caractéristique pour l'un ou pour l'autre; cette coloration n'est que passagère; elle disparaît au bout de quelques minutes dans une solution presque neutre et après quelques secondes seulement, si la solution renferme $\frac{1}{100}$ d'acide chlorhydrique ou sulfurique libre. J'ai reconnu que, lorsque l'eau oxygénée a épuisé son action, l'acide chromique se trouve entièrement réduit à l'état de sel de sesquioxyde de chrome, tandis qu'une quantité correspondante d'eau oxygénée a été détruite. M. Berthelot a expliqué le mécanisme de cette réduction en prouvant qu'il se forme une combinaison instable d'eau oxygénée et d'acide perchromique (Cr^2O^7), dont la destruction rapide conduit à l'oxyde de chrome (Cr^2O^3). Ses expériences ont confirmé l'exactitude de la méthode volumétrique que j'avais proposée pour le dosage de l'acide chromique, en prenant pour réactif l'eau oxygénée étendue, que l'on titre par une opération semblable sur du bichromate de potasse titré.

(*Comptes rendus*, 10 et 17 décembre 1888.)

XIV. — Action de l'eau oxygénée sur les composés du manganèse.

Le *manganèse* se prête, comme le chrome, à des effets opposés, d'oxydation et de réduction finale, par l'action de l'eau oxygénée.

La *réduction* de l'acide permanganique en sel de protoxyde de man-

ganèse par l'eau oxygénée est un phénomène bien connu, que M. Berthelot a expliqué d'une manière analogue à la réduction de l'acide chromique ; il est accompagné de la destruction d'une quantité d'eau oxygénée exactement correspondante et, pour ce motif, il a pu être utilisé pour le dosage volumétrique de l'eau oxygénée.

La *suroxydation* se produit sur les sels manganeux, lorsqu'on les traite par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en excès. La solution ne doit pas renfermer d'acides organiques ; elle doit être froide lors de l'addition de l'ammoniaque. L'ébullition transforme le précipité en un dépôt presque noir, qui, après lavage à l'eau ammoniacale bouillante, répond, sauf l'état d'hydratation, à la formule

$$Mn^6O^{11} \quad \text{ou} \quad 5MnO^2,MnO.$$

On peut utiliser cette précipitation pour doser volumétriquement le manganèse (par l'acide oxalique en quantité mesurée, l'acide sulfurique et le permanganate de potasse en solution titrée) ; cela conviendra, par exemple, en présence d'une petite quantité de fer, qui s'opposerait au dosage pondéral. S'il y avait beaucoup de fer, on pourrait en éliminer la plus grande partie par la méthode de Beilstein et Jawein (traitement par l'acide azotique concentré et le chlorate de potasse).

Mais il est préférable, s'il n'y a que des sels solubles dans l'ammoniaque, comme ceux de cuivre, de zinc, de nickel et de cobalt, de se servir de cette précipitation pour séparer le manganèse de ces sels. Il faut seulement, suivant la nature et la proportion des sels étrangers, répéter deux ou trois fois l'opération, qui d'ailleurs est très courte, pour obtenir un oxyde de manganèse bien pur, donnant un dosage exact après calcination dans l'hydrogène ou dans l'hydrogène sulfuré.

(*Comptes rendus*, 17 décembre 1888.)

XV. — Composition des peroxydes de nickel et de cobalt produits au moyen des hypochlorites, du brome et de l'eau oxygénés. Dosage volumétrique de ces métaux.

On avait jusqu'ici représenté par des formules semblables les peroxydes de nickel et de cobalt produits par les divers oxydants en liqueur alcaline ; certains procédés de dosage volumétrique étaient même

fondés sur cette similitude de composition supposée. J'ai reconnu qu'elle n'existait pas en réalité.

Si l'on fait la précipitation du nickel et celle du cobalt dans des conditions identiques, par l'hypochlorite de soude, on trouve que les oxydes doivent être représentés respectivement par les formules

$$Ni^2O^3 \quad \text{et} \quad Co^2O^{3,20}.$$

La précipitation par la potasse et le brome ou par la potasse et l'iode donne les oxydes

$$Ni^2O^3 \quad \text{et} \quad Co^2O^{3,25}.$$

Il en résulte que, si l'on détermine, par un procédé volumétrique, la proportion du métal d'après celle de l'oxygène disponible (au-dessus du protoxyde), pour $1^{éq}$ d'oxygène, il y aura réellement $2^{éq}$ de nickel, mais seulement $1^{éq},67$ ou $1^{éq},60$ de cobalt. Le dosage volumétrique conduirait donc à de graves erreurs.

J'ai constaté, au contraire, que la précipitation du cobalt par l'eau oxygénée et la potasse conduit toujours exactement à l'hydrate de sesquioxyde Co^2O^3; cet oxyde, d'un brun clair, est d'ailleurs fort différent d'aspect des oxydes brun foncé, presque noirs, produits par l'hypochlorite, le brome ou l'iode. On sait que le nickel, précipité par la potasse et l'eau oxygénée, reste à l'état d'hydrate de protoxyde NiO.

On pourra donc se servir de la méthode volumétrique pour déterminer le cobalt en présence du nickel, mais seulement à la condition d'employer pour réactif l'eau oxygénée.

Précisément à l'époque où je publiais les résultats de ce travail, paraissait en Allemagne une étude du Dr Fischer sur le même sujet. Ses conclusions sont à très peu près les mêmes et tout à fait défavorables pour le procédé volumétrique de Fleischer.

(*Comptes rendus*, 25 mars 1889.)

XVI. — Séparation effective du cobalt et du nickel par l'eau oxygénée et le molybdate d'ammoniaque

Depuis que M. Fremy a fait connaître les divers sels ammonio-cobaltiques produits par la peroxydation du cobalt en solution ammo-

niacale, plusieurs chimistes ont eu la pensée de recourir à cette transformation, soit pour caractériser le cobalt, soit pour le séparer du nickel (Terreil, 1866; Delvaux, 1876; Vortmann, 1883); mais les procédés indiqués laissent fort à désirer pour l'exactitude.

J'ai renouvelé ces essais en modifiant les réactifs. Je me suis d'abord servi du brome et ensuite de l'eau oxygénée, qui m'a donné des résultats meilleurs, pour la transformation du sel cobalteux en sel purpuréo-cobaltique ; puis, pour séparer les deux métaux, j'ai employé la potasse caustique, qui précipite bien le nickel, mais avec entraînement d'un peu de cobalt; enfin, à la suite de recherches nouvelles, j'ai trouvé, dans le molybdate d'ammoniaque, un réactif extrêmement sensible pour précipiter le sel purpuréo-cobaltique seul.

En définitive, je suis arrivé au procédé suivant pour reconnaître ou pour doser le cobalt, même en très faible proportion, en présence du nickel, qui peut d'ailleurs être, à son tour, déterminé avec exactitude.

La solution chlorhydrique ou azotique des deux métaux est additionnée de sel ammoniac, d'eau oxygénée et d'ammoniaque en excès notable, puis chauffée quelques minutes vers 100°, de manière à ne pas laisser subsister d'eau oxygénée dans la liqueur [1].

La dissolution ammoniacale est d'un beau rouge pourpre, si elle ne renferme que du cobalt, violette si elle renferme une forte proportion de nickel. S'il y a très peu de cobalt, la coloration spéciale du sel purpuréo-cobaltique peut être masquée par celle de la solution ammoniacale de nickel; mais on la fera apparaître seule en précipitant à froid l'hydrate de nickel par la potasse. Une autre réaction très sensible consiste à saturer presque entièrement l'ammoniaque par l'acide nitrique, à compléter la neutralisation par un peu d'acide acétique et à verser du molybdate d'ammoniaque; il se fait un précipité rose tout à fait caractéristique et très volumineux, eu égard à la quantité de cobalt.

Le sel ainsi formé est un molybdate purpuréo-cobaltique :

$$Co^2O^3, 5AzH^3, 7MoO^3 + 3HO.$$

[1] L'utilité de cette précaution, qui m'avait été démontrée par l'expérience, trouve son explication probable dans la transformation de l'acide molybdique par l'eau oxygénée en un composé doué de propriétés différentes, l'acide hypermolybdique, Mo^2O^7, tout récemment découvert par M. Péchard (*Comptes rendus*, 6 avril 1891).

Pour la séparation des deux métaux, on opérera de la même façon, mais en versant assez de molybdate pour être sûr que le précipité de molybdate ammoniocobaltique sera complet; la solution neutralisée restera faiblement colorée en jaune verdâtre par le nickel. Après filtration, le nickel y sera précipité par la potasse ou la soude caustique.

S'il était resté quelques traces de cobalt en dissolution, la liqueur serait colorée en rose; on y précipiterait les dernières parties de cobalt par l'hydrogène sulfuré.

Le précipité d'hydrate de nickel est redissous par l'acide chlorhydrique et converti en sesquioxyde par la potasse et le brome. Après calcination dans l'hydrogène, on pèse le métal.

Le précipité rose de molybdate ammoniocobaltique, séché, puis calciné seulement au rouge sombre, répond à la formule

$$2CoO, 7MoO^3$$

et renferme 10,48 pour 100 de cobalt. Si l'on préfère doser le métal sous la forme habituelle, on redissout le précipité, humide encore, dans l'eau ammoniacale, et on opère la précipitation, soit du sulfure de cobalt par l'hydrogène sulfuré, soit du sesquioxyde de cobalt par ébullition avec la potasse, pour réduire ensuite et peser le cobalt à l'état métallique.

Je terminerai en faisant remarquer que la réaction du molybdate d'ammoniaque sur les sels ammoniocobaltiques peut servir non-seulement à la séparation pratique du nickel et du cobalt, mais aussi à la solution de certaines questions théoriques relatives à l'état d'oxydation du cobalt dans des solutions ammoniacales; car les sels cobalteux se conduisent de la même façon que les sels de nickel et peuvent être séparés de même des sels ammoniocobaltiques.

(*Comptes rendus*, 15 et 22 juillet 1889.)

XVII. — Séparation du zinc et du nickel (ou du cobalt).

Le zinc peut être entièrement précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, lorsqu'il se trouve dans une dissolution étendue et faiblement acide, à laquelle on a ajouté de l'oxalate d'ammoniaque; le nickel

et le cobalt ne sont nullement précipités dans ces conditions et le dépôt de sulfure de zinc est complètement blanc; il est en même temps assez dense et se réunit mieux que le sulfure précipité dans une solution acétique. Le sulfure de zinc sera ensuite calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré.

La même méthode peut servir à séparer le zinc du fer et du manganèse, lorsque ces derniers métaux sont en quantités assez petites pour ne pas former de dépôt d'oxalates; on peut d'ailleurs diminuer beaucoup les chances de ce dépôt en ajoutant du sel ammoniac et en maintenant la liqueur tiède pendant tout le temps de la précipitation du zinc et de la décantation. (*Comptes rendus*, 22 mars 1886.)

XVIII. — Séparation du cadmium et du zinc.

La séparation de ces deux métaux, si difficile à obtenir par les procédés employés jusqu'ici, peut se faire très exactement au moyen de l'hyposulfite de soude ou d'ammoniaque, si la dissolution qui renferme le cadmium et le zinc ne contient pas d'autre acide libre que l'acide oxalique. Il convient d'opérer à la température d'ébullition et d'ajouter le réactif dans la liqueur acide, jusqu'à ce que le précipité orangé de sulfure de cadmium ne paraisse plus augmenter. On s'en assure en opérant sur une partie de la liqueur décantée.

Le sulfure de cadmium mêlé de soufre forme un dépôt dense et peu volumineux, facile à laver et complètement exempt de zinc. On le dissout à chaud par quelques centimètres cubes d'acide nitrique étendu, puis on évapore avec un peu d'acide sulfurique dans un petit creuset taré, on calcine au-dessous du rouge et l'on pèse le sulfate de cadmium SO^3, CdO; ce composé fournit un excellent dosage du cadmium.

Le zinc resté dans la dissolution sera précipité par l'hydrogène sulfuré, après neutralisation presque complète de l'acide oxalique par l'ammoniaque et dosé de la façon ordinaire.

Si la matière à analyser renferme une très grande proportion de zinc, il faut prévoir la précipitation partielle de ce métal à l'état d'oxalate peu soluble. Ce n'est pas un inconvénient sérieux, pourvu qu'il n'y ait pas entraînement d'oxalate de cadmium avec celui du zinc,

résultat que l'on obtiendra par une addition préalable de sel ammoniac et en ayant soin de maintenir la liqueur chaude. On isolera par décantation le dépôt d'oxalate de zinc et, après calcination à l'air, on pèsera l'oxyde de zinc. Quant à la liqueur, après l'avoir étendue d'eau et chauffée, on y opérera, comme je viens de le dire, la précipitation successive du cadmium par l'hyposulfite et du zinc par l'hydrogène sulfuré. Les deux portions du zinc précipitées à l'état d'oxalate et de sulfure peuvent être réunies et converties ensemble par l'hydrogène sulfuré gazeux en sulfure anhydre ZnS.

J'ai fait observer dans le même travail que, d'après les expériences de Vortmann et les miennes, le cuivre pouvait être exactement séparé du cadmium par le procédé que Flajolot a fait connaître pour séparer le cuivre du zinc, c'est-à-dire au moyen de l'hyposulfite de soude versé dans la dissolution sulfurique ou chlorhydrique des deux métaux.

On voit qu'après élimination du *cuivre* par l'hyposulfite on pourra obtenir successivement la précipitation du *cadmium* par le même réactif après avoir rendu la liqueur oxalique, ensuite celle du *zinc* par l'hydrogène sulfuré dans la même solution presque neutralisée par l'ammoniaque, puis celle du *nickel* ou du *cobalt* par le même réactif après addition d'acétate d'ammoniaque, enfin celle du *manganèse* par le sulfhydrate d'ammoniaque.

L'analyse des alliages des différents métaux solubles dans l'ammoniaque se trouve donc extrêmement simplifiée par l'emploi de ces nouvelles méthodes. (*Comptes rendus*, 15 et 22 mars 1886.)

XIX. — Séparation de l'antimoine et de l'étain.

La séparation de l'antimoine et de l'étain a été l'objet de bien des recherches, tant à cause des difficultés qu'elle présente, qu'à raison de son importance dans l'analyse des alliages industriels. J'ai trouvé une méthode de séparation très exacte, fondée, comme celle du cadmium et du zinc, sur les réactions des oxalates et des hyposulfites.

L'addition d'oxalate d'ammoniaque en suffisante quantité dans une solution chlorhydrique de l'un ou de l'autre des deux métaux permet d'y ajouter de l'eau ou de l'ammoniaque, jusqu'à ce que l'acidité soit faible, sans qu'il se produise de précipité. Dans une semblable disso-

lution, l'hydrogène sulfuré donne, surtout si elle est chaude et si elle contient une assez forte proportion d'acide oxalique libre, avec les sels d'antimoine, un sulfure orangé, avec les sels stanniques un précipité jaunâtre plus ou moins incomplet, avec les sels stanneux un précipité complet et *noir*, qui paraît être le véritable protosulfure d'étain complètement exempt de bisulfure.

L'hyposulfite de soude ne produit dans les solutions oxaliques chaudes aucune précipitation d'étain; il peut, au contraire, précipiter entièrement l'antimoine en formant d'abord un trouble jaune, puis un dépôt orangé, qui passe successivement, par ébullition, au rouge vermillon et au rouge cinabre. Ce dépôt est de l'oxysulfure d'antimoine Sb^2OS^2, mêlé de soufre libre.

Le procédé de séparation des deux métaux établi d'après ces observations consiste à verser dans la dissolution des deux métaux, rendue oxalique et très nettement acide, une suffisante quantité d'hyposulfite de soude (10 parties environ pour 1 partie d'antimoine), chauffer à 100° et ajouter de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, en répétant cette addition jusqu'à ce que le trouble formé cesse d'être coloré en jaune. Lorsque l'addition d'acide et celle d'hyposulfite ne produisent plus qu'un trouble blanc, la séparation est faite; tout l'antimoine est réuni dans le précipité, tout l'étain est dans la dissolution.

Après les avoir isolés par décantation, on peut convertir l'oxysulfure d'antimoine en sulfure Sb^2S^3 ou en antimoniate d'oxyde d'antimoine Sb^2O^4, ou bien on peut doser le métal par l'une des méthodes volumétriques connues.

L'étain est précipité à l'état de bisulfure en ajoutant dans la dissolution encore chaude de l'ammoniaque, du sulfhydrate, puis de l'acide acétique jusqu'à décomposition du sulfosel. Le sulfure est alors converti en oxyde SnO^2 pour le dosage.

Les essais quantitatifs montrent que la séparation est tout à fait complète par cette méthode. (*Comptes rendus*, 26 juillet 1886.)

XX. — Séparation de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.

La présence de l'arsenic n'empêche pas d'effectuer la séparation de l'antimoine et de l'étain par la méthode précédente; mais, si l'on n'y

prenait garde, l'arsenic pourrait se trouver partagé entre le précipité et la dissolution. On évite cette difficulté en profitant de la solubilité du sulfure d'arsenic dans l'acide sulfureux, ou plutôt en ajoutant à l'avance, dans la solution oxalique, de l'acide sulfureux ou du bisulfite de soude, afin d'empêcher tout précipité de sulfure d'arsenic.

Le premier précipité formé ne renferme donc que de l'antimoine. La dissolution est additionnée d'acide chlorhydrique et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, qui détermine la précipitation totale de l'arsenic. Enfin l'étain, resté seul dans la dissolution, est dosé comme dans le cas précédent.

La même méthode peut servir, en l'absence d'étain, à la séparation de l'antimoine et de l'arsenic, qui se rencontrent si souvent ensemble dans les minerais métalliques. (*Comptes rendus*, 2 août 1886.)

XXI. — Application des méthodes précédentes à l'analyse des alliages industriels.

Les méthodes de séparation que j'ai données pour les métaux solubles dans l'ammoniaque et pour les métaux solubles dans le sulfhydrate permettent de simplifier beaucoup l'analyse des alliages de ces divers métaux, dont la variété est si grande et l'emploi si fréquent dans l'industrie.

Sans entrer dans le détail, j'indiquerai sommairement la marche à suivre dans les deux cas principaux : celui des alliages blancs et celui des alliages contenant du cuivre ou du nickel.

Dans le premier cas, l'alliage sera dissous dans l'eau régale chlorhydrique et on séparera par le sulfhydrate : d'une part, les sulfures insolubles de plomb, de zinc, de fer, etc., qu'on traitera par les méthodes connues; de l'autre, la dissolution contenant l'antimoine, l'étain, l'arsenic, qu'on décomposera par l'acide chlorhydrique; les sulfures précipités seront redissous par l'eau régale et séparés par la méthode précédente.

Dans le second cas, on attaquera l'alliage par l'acide azotique, on évaporera avec un peu d'acide sulfurique, on chassera l'excès d'acide par évaporation, on reprendra par l'eau et l'on dissoudra les sulfates

de cuivre, cadmium, zinc, nickel, etc., en laissant insolubles des composés de plomb, étain, antimoine, arsenic, phosphore, etc. On transformera ces derniers par fusion avec du sulfure de sodium, de manière à avoir du sulfure de plomb insoluble et des sulfosels solubles, qu'on traitera comme dans le cas précédent. Les sulfates solubles seront soumis aux séparations successives que j'ai indiquées plus haut. (Cours de l'École des Mines.)

XXII. — Dosage volumétrique du mercure au moyen de l'iodure de potassium.

La méthode est fondée sur l'insolubilité du biiodure de mercure dans une liqueur azotique; mais l'insolubilité n'est complète que si le liquide ne renferme aucun excès d'iodure alcalin. Il faut donc arriver à ne verser le réactif que dans la mesure strictement nécessaire en se servant d'un indicateur très sensible.

J'ai eu l'idée de mettre dans la liqueur une assez forte proportion d'acide nitrique contenant des produits nitreux, comme celui qui a séjourné quelque temps à la lumière du jour dans un flacon de laboratoire, et d'y ajouter ensuite un peu d'empois d'amidon, puis de verser au moyen d'une burette graduée la solution titrée d'iodure de potassium. Dès que l'iodure de potassium arrive à être en léger excès, il est décomposé par l'acide nitreux et donne de l'iode libre, qui colore l'amidon.

La précipitation du biiodure de mercure forme un liquide rouge, à la surface duquel apparaît, au point où tombent les gouttes du réactif, une tache bleue d'iodure d'amidon ; aussitôt que le réactif est en léger excès, la tache ne disparaît plus et le liquide, remué avec l'agitateur, prend une teinte brunâtre, facile à distinguer du rouge vif primitif.

Il importe, pour l'exactitude du dosage, que le liquide ne renferme pas d'acide chlorhydrique libre ni de chlorures alcalins.

(*Comptes rendus*, 29 juillet 1889.)

XXIII. — Dosage volumétrique de l'argent par l'iodure de potassium.

Le principe de la méthode est le même que dans le dosage précédent; l'acide azotique nitreux et l'amidon servent d'indicateur pour avertir du moment où tout l'argent a été transformé en iodure et où l'on verse une goutte d'iodure de potassium en excès. La coloration bleue de l'iodure d'amidon apparaît immédiatement.

On obtient un dosage très exact, si l'on connaît approximativement, soit par un premier essai, soit d'après le titre présumé de la matière en argent, la quantité de métal à doser. Imitant alors ce qui se fait pour le chlorure de sodium, depuis Gay-Lussac, dans les laboratoires des Monnaies, on verse d'un seul coup dans la solution azotique la quantité d'iodure de potassium titré correspondant à la quantité d'argent présumée. On sépare le précipité par décantation, on le lave à l'eau et l'on introduit dans la liqueur quelques centimètres cubes d'acide azotique nitreux et d'empois clair d'amidon.

Si la liqueur devient bleue, on la décolore exactement au moyen d'une solution centinormale d'argent; si elle n'est pas colorée, on y verse d'abord de l'iodure de potassium, pour obtenir la coloration bleue, et on la fait ensuite disparaître par addition mesurée de la liqueur centinormale d'argent.

On arrive ainsi à une très grande exactitude.

Cette méthode présente sur celle du chlorure de sodium l'avantage de comporter l'emploi d'un indicateur de la fin de la réaction, sans exiger la neutralité de la solution azotique d'argent.

Elle est, à ce double point de vue, comparable à la méthode du sulfocyanure en solution titrée, avec addition de sulfate ferrique comme indicateur. (*Comptes rendus*, 29 juillet 1889.)

XXIV. — Nouvelles réactions caractéristiques des sels d'or : sel aureux. Recherche qualitative et dosage colorimétrique de l'or.

On sait que le chlorure d'or est facilement décomposé par différents réducteurs, avec production d'or métallique, qui se dépose rapidement

si la dissolution est franchement acide et concentrée, très lentement, au contraire, et en donnant lieu à un effet de dichroïsme remarquable, si elle est très étendue. Cependant le protochlorure d'étain mêlé de bichlorure produit une coloration brune et ensuite un dépôt rouge, le pourpre de Cassius, qui a été considéré par quelques savants comme renfermant de l'or métallique très divisé, par d'autres comme contenant une combinaison d'oxydes d'étain et de protoxyde d'or.

J'ai obtenu, dans des conditions très variées, une coloration rose ou pourpre avec des solutions très étendues et très peu acides de chlorure d'or soumises à des actions réductives faibles : zinc métallique, poussière de zinc, courant d'hydrogène, contact d'une atmosphère contenant un peu d'hydrogène sulfuré, solution aqueuse d'hydrogène phosphoré, sel ferreux préparé peu d'instants auparavant par l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer, etc. La stabilité du composé augmente quand on passe d'une solution chlorhydrique pure à d'autres solutions renfermant de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique et surtout un peu d'acide arsénique avec du perchlorure de fer.

Avec ces réactifs, il suffit d'un millionième d'or pour donner une coloration visible; si la proportion d'or devient un peu notable, la coloration est d'un beau rouge pourpre. La liqueur reste d'ailleurs limpide, à la condition d'être très faiblement acide, et se conserve sans donner aucun dépôt; car mes expériences remontent déjà à huit ans (avril et mai 1883) et j'ai gardé depuis cette époque, en fioles fermées, des liqueurs pourpres parfaitement limpides. Il y a donc lieu de considérer l'or comme y étant vraiment à l'état de dissolution et non pas à l'état d'or métallique très divisé, comme on l'a supposé pour le pourpre de Cassius.

On obtient facilement un dépôt de sel pourpre, soit en neutralisant complètement la liqueur, soit en y ajoutant un sel alcalin ou ammoniacal.

J'ai analysé le dépôt, qui est un arséniate de fer et d'or; j'ai surtout déterminé avec toute la précision possible l'état d'oxydation de l'or dans la dissolution et j'ai trouvé qu'il répondait à la formule Au^2O.

Pour produire la réaction dans les conditions les meilleures et obtenir la coloration la plus intense avec quelques dixièmes de milligramme d'or, il faut étendre le chlorure, sensiblement neutre, de 100^{cc}

d'eau environ, puis ajouter deux gouttes de perchlorure de fer, deux gouttes d'acide arsénique et enfin quelques centigrammes de zinc en poudre. On agite la fiole et on voit se développer au bout de peu d'instants une teinte pourpre, dont l'intensité augmente avec la proportion d'or. Lorsqu'elle est devenue stationnaire, il faut décanter la liqueur dans une autre fiole, afin d'éviter que la saturation par le zinc détermine le dépôt du composé pourpre.

On peut estimer la quantité d'or avec quelque approximation en comparant les teintes obtenues avec des volumes égaux de liquide placés dans des flacons égaux. J'ai indiqué comment on pouvait tirer parti de cette méthode de comparaison pour déterminer, rapidement et d'une manière approchée, la teneur en or des minerais et particulièrement des minerais quartzeux.

(*Comptes rendus*, 2 et 16 juillet 1883.)

XXV. — Emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses.

Après avoir fait souvent usage du petit creuset recommandé par Henri Rose pour obtenir des sulfures de composition déterminée par calcination avec du soufre dans un courant d'hydrogène, j'ai essayé de substituer à ces deux réactifs l'emploi de l'hydrogène sulfuré sec [1] dans le même appareil. Cette substitution présente, dans bien des cas, des avantages sérieux.

Les matières restent longtemps pulvérulentes ; en présence du gaz sulfuré ou des produits de sa dissociation, on peut expulser, à basse température et sans perte de métal, les dernières traces de sels ammoniacaux laissées par un lavage imparfait des précipités ; à une température plus élevée, on obtient une sulfuration complète des oxydes,

[1] Ebelmen avait déjà employé le gaz sulfhydrique pour séparer le fer ou l'étain de l'arsenic, qui donne un sulfure facilement volatil, et pour séparer le cobalt ou le nickel du manganèse, dont le sulfure, même calciné, est très facilement attaquable par l'acide chlorhydrique étendu.

Debray s'en était servi dans son élégante méthode d'analyse du phosphomolybdate, où il laissait le sulfure de molybdène calciné insoluble dans l'acide chlorhydrique.

carbonates, sulfates, arséniates, etc., et l'on n'a pas besoin, comme cela arrive parfois avec le soufre, de renouveler plusieurs fois l'opération.

Enfin, on arrive, pour un certain nombre de sulfures, à une composition constante, que l'on n'obtiendrait pas de même avec le courant d'hydrogène; cela se présente notamment pour :

Le sulfure d'argent, AgS;

Le sulfure d'antimoine, Sb^2S^3;

Le sulfure de bismuth, Bi^2S^3;

Le sulfure de plomb, PbS;

Le sulfure de nickel, NiS;

Le sulfure de molybdène, MoS^2;

Le sulfure de tungstène, WS^2.

On produit, au contraire, une sulfuration trop élevée et irrégulière par l'hydrogène sulfuré, tandis que l'hydrogène seul permet d'obtenir une composition exacte avec :

Le sulfure de fer, FeS;

Le sulfure de cuivre, Cu^2S.

Les deux réactifs donnent des résultats également bons pour :

Le sulfure de manganèse, MnS;

Le sulfure de zinc, ZnS.

Tous les deux donnent, au contraire, des résultats incertains pour le sulfure de cobalt et le sulfure d'étain.

Plusieurs des sulfures métalliques, que l'on obtient ainsi au-dessous du rouge sombre dans un courant d'hydrogène sulfuré, offrent des formes cristallines très nettes. Je citerai notamment les sulfures d'antimoine, de bismuth, d'argent et de plomb, qui rappellent, par leurs formes extérieures, les sulfures naturels rencontrés dans les filons métalliques. C'est une méthode de reproduction artificielle très commode pour un certain nombre de minéraux sulfurés.

(*Comptes rendus*, 21 juillet 1879; voir aussi *Synthèse des minéraux et des roches*, par MM. Fouqué et Michel Lévy, p. 307, 311, 315, 318, 319.)

TRAVAUX DE CHIMIE MINÉRALE ET DE MÉTALLURGIE.

XXVI. — Sur la composition et les qualités de la houille, eu égard à la nature des plantes qui l'ont formée.

On s'est souvent demandé si la composition chimique et les qualités industrielles des houilles étaient liées à la nature botanique des végétaux qui les ont constituées.

Je me suis efforcé de résoudre cette question en mettant à profit la découverte, au milieu de la grande couche du bassin de Commentry, de lentilles de houille provenant de plantes diverses, que l'on est parvenu à reconnaître avec certitude d'après les détails de leur structure.

Entremêlées dans un même banc de houille, ces plantes se sont certainement trouvées, depuis l'origine, dans des conditions toujours identiques et elles ont subi toutes les mêmes influences extérieures. Si donc on peut constater entre elles des différences de composition ou de qualité, on sera fondé à les attribuer à la diversité des espèces végétales.

Grâce à l'obligeance de M. Fayol, qui m'a fait parvenir une collection d'échantillons, et à celle de M. B. Renault, qui en a fait la détermination botanique, je me suis trouvé en possession de dix-huit échantillons appartenant aux genres Calamodendron, Cordaïtes, Lépidodendron, Psaronius, Ptychopteris et Mégaphyton.

L'analyse élémentaire a montré que la composition centésimale de ces lentilles de houille en carbone, hydrogène, oxygène et azote, était peu différente; celle de la houille massive de la grande couche ne s'en écarte guère aussi que par un léger excédent d'hydrogène. La différence peut être attribuée à la présence de feuilles et de débris végétaux de toute sorte, visibles dans la masse de la houille, tandis que les lentilles analysées se composaient uniquement de fragments de bois, d'écorces ou de racines.

La distillation a donné des écarts bien plus sensibles, d'une espèce végétale à une autre, soit au point de vue de la proportion des matières volatiles et du résidu fixe, soit au point de vue de l'état d'agglomération ou de boursouflement du coke produit par la calcination.

En résumé, l'âge de la houille et les circonstances diverses qui ont présidé à sa formation étant identiques, les différentes espèces forestières ont donné naissance à des houilles de qualités sensiblement différentes.

(*Comptes rendus*, 4 août 1884; *Annales des Mines*, 1884.)

XXVII. — Sur l'origine et la distribution du phosphore dans la houille et le cannel-coal.

J'ai cherché à me rendre compte du mode de répartition du phosphore dans les combustibles végétaux, en mettant à profit les récents progrès de la Paléontologie végétale et analysant des portions de houilles très différentes.

J'ai opéré d'abord sur des *lentilles de houille* organisée, à cassure brillante, à structure discernable, envoyées de Commentry par M. Fayol, et déterminées par M. B. Renault, puis sur du *fusain minéral*, sur différentes variétés de *houille* et sur le *cannel-coal* de Commentry. Rapportée à 100 de la matière primitive, la proportion de phosphore s'est montrée comprise entre 0,002 et 0,007 pour les lentilles, 0,004 pour le fusain, variable de 0,002 à 0,015 dans la houille; elle s'est élevée à 0,042 dans le cannel-coal. J'ai analysé huit échantillons de cannel-coal provenant d'autres gisements et j'ai trouvé aussi dans la plupart d'entre eux des proportions relativement importantes de phosphore.

En rapprochant cette observation de celle que M. Renault a faite sur des plaques minces de cannel-coal, où il a aperçu, au milieu de parcelles végétales diverses, un nombre considérable de spores ou de grains de pollen très irrégulièrement disséminés, j'ai pensé que la présence de ces germes pouvait expliquer la proportion souvent élevée du phosphore dans cette matière et sa répartition très irrégulière dans la houille. J'ai analysé des spores, sporanges et grains de pollen de diverses fougères vivantes, de lycopode et de cycadinées, représentants modernes

des principales familles de plantes houillères, et j'y ai trouvé depuis 0,078 jusqu'à 0,288 de phosphore pour 100 de la matière végétale.

La tranche d'une couche de houille montre souvent des veines alternativement ternes et brillantes, qui paraissent formées, les unes par l'accumulation de feuilles et de débris de toutes sortes, les autres par la transformation des bois, écorces ou racines de grands végétaux houillers. D'après la théorie précédente, on peut s'attendre à trouver des proportions de phosphore inégales dans ces différentes veines, quoique prises côte à côte sur un même échantillon; j'ai trouvé, en effet, dans l'une 0,00815 et dans l'autre 0,00326 de phosphore pour 100 de houille. (*Comptes rendus*, 21 juillet 1884.)

XXVIII. — Tableaux des essais des combustibles minéraux faits au Bureau d'essai de l'École des Mines, de 1845 à 1879.

J'ai réuni dans ce livre, pour servir à l'industrie nationale, les résultats des essais faits sur 840 échantillons de houille, d'anthracite ou de lignite; 740 de ces échantillons étaient d'origine française; 100 venaient de l'étranger.

Ils sont classés par département ou par pays d'origine.

On trouve, pour chacun, la désignation du pays, de l'exploitation et parfois même de la couche qui l'a fourni, les proportions de matières volatiles, de carbone fixe et de cendres, la nature du coke plus ou moins aggloméré, boursouflé, etc. Enfin on trouve aussi, pour un certain nombre d'entre eux, le pouvoir calorifique approximativement déterminé par la méthode rapide de Berthier.

(*Annales des Mines*, 1879.)

XXIX. — Analyses des eaux minérales françaises exécutées au Bureau d'essai de l'École des Mines.

Ce recueil, exclusivement consacré aux eaux minérales de la France, renferme 255 analyses complètes, produit d'un travail considérable, auquel ont collaboré les chimistes qui se sont succédé au Bureau d'essai.

Toutes les analyses présentent, avec le résidu fixe de l'évaporation, rapporté à 1[lit] d'eau, les résultats immédiats des dosages effectués, c'est-à-dire les proportions de tous les acides et de toutes les bases.

Le groupement de ces acides et de ces bases laisse un peu de place à l'hypothèse et, pour ce motif, n'avait pas été indiqué dans les analyses du bureau d'essai jusqu'à 1878. A partir de cette époque, sur la demande de plusieurs médecins, j'ai cru devoir donner, à côté des résultats directs de l'analyse, la composition probable des eaux obtenue par le calcul, en opérant le groupement des éléments suivant les données générales fournies par la Thermochimie. On trouve donc, dans le volume, à la suite des Tableaux d'analyse, de 1845 à 1884, la composition calculée pour les sources analysées de 1879 à 1884.

Le travail a été continué depuis cette époque et donnera bientôt lieu à une nouvelle publication. (*Annales des Mines*, 1885.)

XXX. — Sur les sources minérales de Cransac (Aveyron).

Ce travail comprend l'analyse de neuf sources nouvelles de la vallée de Cransac, que l'on se propose d'exploiter, pour remplacer les anciennes sources qui ont en partie disparu. J'ai indiqué les conditions géologiques particulières où se présentent ces sources et par lesquelles on peut expliquer leur minéralisation spéciale.

(*Annales des Mines*, 1890.)

XXXI. — Minerais de fer de la France, de l'Algérie et de la Tunisie, analysés au Bureau d'essai de l'École des Mines.

Cet ouvrage renferme les résultats des analyses de 1796 minerais de fer, provenant ou d'exploitations ou de recherches faites dans les départements français, en Algérie et en Tunisie.

Ils ont été classés par départements et, dans chacun, par arrondissements, cantons et communes, en suivant l'ordre alphabétique, de manière à faciliter les recherches.

J'ai pensé qu'il serait utile de donner des indications géologiques sommaires sur le gisement des minerais et j'ai pu le faire, pour la

plupart, grâce à l'obligeance de M. Michel Lévy, Directeur du service de la Carte géologique détaillée de la France, et à celle de ses collaborateurs pour les gisements français, à celle de M. Parran pour les gisements algériens et tunisiens.

Les analyses ont été relevées sur les registres du Bureau d'essai, depuis l'année 1845 jusqu'en 1889. J'ai eu soin d'indiquer la date de chacune d'elles, et, d'autre part, le nom des chimistes et l'époque à laquelle ils ont travaillé au Bureau d'essai, afin de réserver à chacun sa part de mérite dans cet ouvrage de longue haleine.

Le rapprochement des données géologiques et des données chimiques m'a permis de faire, dans le préambule, quelques observations générales sur les relations qui peuvent exister entre les qualités des minerais et leur situation géologique.

(*Annales des Mines*, 1890.)

XXXII. — Découverte d'un gisement de bismuth en France. Nouvelles espèces minérales de bismuth et de tungstène trouvées dans la mine de Meymac (Corrèze).

Mes fonctions d'Ingénieur des Mines à Limoges m'ayant conduit à visiter divers gisements minéraux dans la Corrèze, je vis, près de Meymac, au milieu des granites porphyroïdes avec nids de tourmaline radiée et filons de granulite, un affleurement quartzeux que l'on avait exploité pour l'empierrement d'une route voisine et d'où l'on venait d'extraire des blocs de wolfram; j'encourageai à approfondir la fouille, et, quelque temps après, j'eus la satisfaction d'y trouver des minerais de bismuth. Les travaux souterrains me mirent en possession d'un certain nombre de minéraux, les uns déjà connus, les autres nouveaux, que j'analysai avec soin.

Parmi les minéraux de bismuth je dois citer :

Le *bismuth sulfuré*, en masses bacillaires;

Le *bismuth hydrocarbonaté*, résultant de la transformation sur place de l'espèce précédente;

Le *bismuth natif*, en noyaux irréguliers, à cassure lamelleuse;

Le *bismuth oxydé*, provenant de l'altération du bismuth natif;

Le *mispickel bismuthifère et cobaltifère*;

Parmi les minéraux de tungstène :

Le *wolfram tantalifère*, en masses lamelleuses;

La *schéelite* cristalline, grise ou brunâtre;

La *meymacite*, espèce nouvelle, jaune ou jaune verdâtre, essentiellement formée d'acide tungstique hydraté.

En outre, je reconnus dans le gisement : du molybdène sulfuré, du molybdate, du chlorophosphate, du sulfate et du carbonate de plomb, de l'étain oxydé, du fer hydroxydé et une grande quantité de pyrite de fer contenant un peu de bismuth sulfuré.

(*Annales de Chimie et de Physique*, 1874.)

XXXIII. — Nouvelles méthodes de traitement des minerais de bismuth.

Les méthodes de traitement employées jusqu'ici pour les minerais de bismuth ne me semblèrent pas convenir à la nature des minerais de Meymac; j'étudiai successivement de nouveaux procédés, en donnant la préférence à la voie humide sur la voie sèche, afin d'obtenir un métal plus pur et en même temps afin d'éviter les pertes par volatilisation et par scorification, qui ont une grande importance pour une matière aussi précieuse. Je proposai successivement deux procédés de traitement pour les minerais oxydés de l'affleurement et pour les minerais pyriteux trouvés en profondeur.

Les minerais oxydés, riches et purs, étaient attaqués par l'acide chlorhydrique et la liqueur enrichie méthodiquement par plusieurs traitements successifs; puis le bismuth était précipité par des barreaux de fer à l'état de poudre, qui, lavée, comprimée et fondue dans un creuset de plombagine avec un peu de charbon, donnait le métal fondu.

Les minerais pyriteux pauvres, jusqu'à 1 pour 100 de métal environ, étaient traités aussi par voie humide, dans de grandes cuves en grès chauffées doucement, avec condensation des vapeurs. Après lavage méthodique pour épuiser le minerai, la dissolution décantée était en grande partie neutralisée par des calcaires saccharoïdes trouvés à quelques lieues de Meymac, séparée par décantation des chlorure et sulfate de plomb, puis précipitée par l'eau. L'oxychlorure de bismuth,

séché, puis mêlé avec du carbonate de soude et un peu de charbon pour être fondu dans des creusets de graphite, donnait le bismuth métallique dans un état de pureté très satisfaisant.

Cette méthode peut être appliquée d'une façon générale aux minerais de bismuth pauvres, qu'on laisse quelquefois en réserve sur le carreau des mines, faute de pouvoir leur appliquer les procédés ordinaires de traitement par voie sèche.

(*Association française pour l'avancement des Sciences*, Congrès de Lyon, 1873; Congrès de Paris, 1878.)

XXXIV. — Recherche de l'oxyde de plomb dans les sous-nitrates de bismuth des pharmacies.

Au cours de mes recherches sur les sels de bismuth, j'eus occasion de remarquer la présence de quelques millièmes d'oxyde de plomb dans certains sous-nitrates préparés pour la pharmacie. Je signalai le fait, en indiquant la méthode par laquelle j'étais parvenu à isoler le plomb sous la forme de chlorure ou de sulfate, insoluble dans l'alcool absolu; méthode peu différente d'ailleurs de celle qui a été recommandée par Henri Rose.

Les résultats furent contestés par un chimiste des plus distingués, mais dont les analyses étaient faites par la méthode électrolytique, qui ne permet pas d'opérer sur une quantité suffisante de matière pour découvrir de très faibles proportions d'impuretés.

Ils furent confirmés au contraire par les expériences de deux savants, qui basèrent la séparation du bismuth et du plomb sur la différence de solubilité de leurs chromates dans la potasse.

Cette discussion ayant attiré l'attention des fabricants de produits chimiques, ils apportèrent plus de soin dans la fabrication du sous-nitrate de bismuth destiné à la pharmacie et on en put constater bientôt les heureux effets. (*Comptes rendus*, 18 mai et 29 juillet 1878.)

XXXV. — Étude sur les vanadates métalliques.

A l'époque où M. Ditte publiait ses travaux sur les vanadates, j'avais entrepris la même étude; j'attendis que son travail fût achevé, pour faire connaître ensuite quelques résultats qu'il n'avait pas donnés.

En dehors des vanadates de baryte et de strontiane, d'urane, de manganèse, sur lesquels j'insistai à cause de l'usage qu'on en pouvait faire dans l'analyse, j'ai étudié les réactions des vanadates solubles sur les sels de chaux, de magnésie, d'alumine, de chrome, de fer, de cobalt et de nickel, de zinc, de cadmium, de cuivre, de mercure, de plomb et de bismuth.

(*Comptes rendus*, 27 juin et 11 juillet 1887.)

XXXVI. — Tungstates et vanadates ammoniocobaltiques.

J'eus occasion de revenir plus tard sur les vanadates, en même temps que sur les tungstates et les molybdates, en étudiant les réactions de ces sels sur les composés ammoniocobaltiques.

(*Comptes rendus*, 22 juillet 1889.)

XXXVII. — Analyse d'une nouvelle espèce minérale du manganèse (Mallardite).

En examinant des minéraux trouvés par M. Chaper dans les déblais d'une mine d'argent de l'Utah, j'y remarquai une espèce nouvelle de sulfate de manganèse hydraté, que je dédiai à l'éminent professeur de Minéralogie de l'École des Mines, M. Mallard. Ce minéral répond à la formule

$$SO^3, MnO, 7HO.$$

Or les cristaux que l'on prépare à la température ordinaire ne renferment que 5 équivalents d'eau. Il faut descendre au-dessous de 6° pour obtenir des cristaux à 7 équivalents d'eau. Cette observation permet de se rendre compte des conditions où s'est produit le minéral en ques-

tion, dont les échantillons sont très abondants, paraît-il, dans les déblais de la mine de Lucky-Boy, au sud du lac Salé. Ils s'effleurissent d'ailleurs facilement et ne peuvent être conservés que dans des tubes hermétiquement fermés. (*Comptes rendus*, 16 juin 1879.)

XXXVIII. — Analyse de deux variétés de Diadochite

Ces deux variétés de phosphosulfate ferrique, trouvées dans la mine d'anthracite de Peychagnard (Isère) présentent ceci de particulier que leur composition est presque absolument identique, bien que leur aspect soit complètement différent : l'une étant vitreuse, transparente et d'un rouge brun, tandis que l'autre est terreuse, opaque, d'un blanc jaunâtre. Un échantillon provenant de la mine d'Huelgoat (Finistère), analysé par Berthier en 1838, avait une composition toute semblable, ce qui semble indiquer un minéral assez bien défini malgré l'absence de toute cristallisation. La formule serait

$$2(Fe^2O^3, PhO^5) + 2Fe^2O^3, 3SO^3 + 30HO.$$

(*Annales des Mines*, 1880.)

XXXIX. — Analyse d'un silico-phosphate de chaux cristallisé, produit dans la déphosphoration des fontes.

Au milieu des scories basiques et phosphatées qui se produisent dans l'opération de la déphosphoration des fontes au convertisseur, se trouvent souvent un grand nombre de petits cristaux bleus. Opérant sur des scories de l'usine de Jœuf, j'ai trouvé que ces cristaux ont la composition d'un silico-phosphate de chaux, répondant à la formule

$$PhO^5, SiO^2, 5CaO \quad \text{ou} \quad PhO^5, CaO + SiO^2, 2CaO,$$

tandis que la scorie offre une composition variable d'un point à un autre, moins riche en acide phosphorique, mais avec une teneur élevée en fer et en manganèse.

(*Comptes rendus*, 9 avril 1883.)

XL. — Analyse d'une brèche volcanique du département de l'Hérault.

Cette analyse, révélant la présence de la potasse et de l'acide phosphorique en proportions notables, m'a paru être une occasion de rappeler l'usage répandu dans la contrée de Durkheim, de couvrir les terres que l'on veut planter en vigne d'une épaisse couche de débris basaltiques, dont la composition se rapproche de celle de Saint-Adrien (Hérault). Semblable pratique pourrait se généraliser non seulement dans ce département, mais aussi dans les régions volcaniques de l'Auvergne, du Vivarais, du Velay et des monts d'Aubrac, où se rencontrent beaucoup de conglomérats basaltiques facilement décomposables et capables de fournir aux terres les mêmes éléments de fertilité. (*Comptes rendus*, 25 juillet 1881).

XLI. — Étude sur la trempe de l'acier par compression.

Chargé par le Comité des arts chimiques de la *Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* de faire un rapport sur la nouvelle méthode d'élaboration de l'acier, désignée par son inventeur, M. Clémandot, sous le nom de *trempe par compression*, j'ai cherché à la comparer à la trempe ordinaire et à étudier les deux phénomènes qui s'y produisent : la compression et le refroidissement.

Le refroidissement brusque, résultant de la *trempe* ordinaire, détermine à la fois dans l'acier des effets chimiques, qui ont été l'objet des travaux de plusieurs savants, et des effets physiques, dont j'ai cherché à rendre compte par comparaison avec ceux qui se produisent dans le verre, et qui ont été très bien étudiés par MM. de Luynes et Feil et par M. Alfred Leger. Les tensions intérieures atteignent souvent une intensité extrême et la densité se trouve sensiblement diminuée, en même temps que se trouve modifié l'état chimique du carbone. (J'ai observé à cette occasion que la méthode colorimétrique d'Eggertz pour doser le carbone donne des résultats fort différents pour un même acier, suivant qu'on l'examine après la trempe ou qu'on l'essaye au contraire avant la trempe ou après le recuit, remarque qui a été confirmée depuis par les très intéressants travaux de M. Osmond.)

La *compression par la presse hydraulique* donne des effets analogues à ceux du choc des marteaux ou de la pression des cylindres, mais avec la différence due à la continuité de l'effort exercé; elle produit un refroidissement rapide, mais en évitant en partie les distensions moléculaires, qui résultent, dans la trempe, du durcissement de l'enveloppe extérieure, avant que la partie centrale ait éprouvé son retrait normal.

J'ai indiqué les expériences qui devraient être faites pour permettre d'asseoir un jugement définitif sur les avantages que la compression peut offrir au point de vue des qualités physiques de l'acier, et j'ai signalé ceux qu'elle permet sûrement d'obtenir, au point de vue des qualités magnétiques, avec les aciers au tungstène destinés à la fabrication des aimants puissants et des appareils téléphoniques.

(*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1884.)

XLII. — Sur l'emploi du manganèse pour désoxyder le cuivre et améliorer les qualités du métal.

Cette étude a eu pour but de rechercher quels sont les effets obtenus par l'introduction d'une petite quantité de manganèse dans le cuivre affiné par les méthodes ordinaires. M. Manhès a réalisé cette addition au moyen d'un alliage à 25 pour 100 de manganèse environ, qu'il a appelé le *cupro-manganèse;* on en verse de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 dans le bain de cuivre affiné, en fusion, on opère un brassage énergique au moyen d'une perche de bois vert et on coule le métal.

Il ne reste qu'une proportion minime de manganèse, à peine quelques millièmes, dans le cuivre; le reste a été scorifié, après s'être emparé de tout l'oxygène qui était disséminé dans le métal sous forme d'oxydule de cuivre et nuisait ainsi à sa résistance, à son élasticité et à sa conservation dans l'eau de mer.

(*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1884.)

XLIII — Notice sur le traitement métallurgique des minerais de plomb, cuivre, argent, or et bismuth, dans les usines de Freiberg.

Ce Mémoire, qui comprend 147 pages et 3 planches dans les *Annales des Mines* (1864), est le résultat d'une étude attentive faite dans les

deux grandes usines royales de Saxe, la Mulde et Halsbrücke. J'ai fait connaître en détail les opérations successives du traitement, les appareils et les réactions qui s'y produisent, les résultats obtenus, l'analyse des produits dont j'ai rapporté une collection au Musée de l'École des Mines, enfin l'organisation du travail et les données économiques relatives à chaque opération et à l'ensemble du traitement.

On ne possédait, jusqu'en 1864, d'autre description générale que celle donnée au commencement du siècle par Héron de Villefosse, dans son grand traité *De la Richesse minérale* et celle d'Alex. Winkler datant de 1837. Méthodes et appareils avaient subi, dans cet intervalle de temps, une transformation des plus remarquables, en partie due à l'impulsion scientifique de la célèbre « Académie des Mines de Freiberg ».

OBJETS DIVERS.

XLIV. — Observations sur les Notes manuscrites laissées par N.-L. Sadi Carnot.

En 1878, mon père fit hommage à l'Académie des Sciences, pour être déposés à la bibliothèque de l'Institut, du manuscrit de l'Ouvrage publié en 1824 par son frère aîné, Sadi Carnot, sous le titre de *Réflexions sur la puissance motrice du feu,* et de fragments inédits trouvés dans ses papiers.

Cet envoi était accompagné d'une *Notice biographique* écrite par mon père et d'une *Lettre,* dans laquelle j'avais essayé de résumer les vues de Sadi Carnot sur la Thermodynamique.

En citant le texte même de ses Notes manuscrites, j'ai montré qu'après avoir établi le *principe* auquel les savants ont attaché son nom, après avoir donné les premiers exemples des *cycles,* dont la Théorie

mécanique de la chaleur a fait depuis un si fécond usage, il avait clairement entrevu le second principe, celui de l'*équivalence*, et qu'il s'occupait de l'établir par des études, que la mort vint interrompre trop tôt, en 1832.

Comme preuve à l'appui, j'ai cru devoir donner le *fac-simile* d'une page de ces notes manuscrites, qui m'a paru tout à fait surprenante par la précision avec laquelle Sadi Carnot exprimait des idées, qui n'ont vu le jour que beaucoup plus tard, avec Mayer, et qui semblent appartenir à la science moderne.

« La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice, ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme; c'est un mouvement dans les particules des corps. Partout où il y a destruction de puissance motrice, il y a, en même temps, production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement, partout où il y a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice.

» On peut donc poser en thèse générale que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature, qu'elle n'est jamais, à proprement parler, ni produite, ni détruite. A la vérité, elle change de forme, c'est-à-dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre; mais elle n'est jamais anéantie.

» D'après quelques idées que je me suis formées sur la Théorie de la chaleur, la production d'une unité de puissance motrice nécessite la destruction de 2,70 unités de chaleur. »

L'unité de puissance motrice dont il est ici question est la *dynamie* ou le travail effectué en élevant 1^{mc} d'eau à 1^{m} de hauteur. Elle équivaut donc à 1000 kilogrammètres, et, par conséquent, l'unité de chaleur correspondrait, d'après cette Note, à $\frac{1000}{2,70}$ ou à 370 kilogrammètres.

En 1842, Mayer trouva, pour l'unité de chaleur, le nombre 365 kilogrammètres, en prenant pour point de départ de ses calculs les valeurs du coefficient de dilatation et de la chaleur spécifique de l'air, qui avaient cours à cette époque dans la Science.

On voit donc que, si, dans son premier Ouvrage, Sadi Carnot a formulé le principe qui a gardé son nom, par ses travaux ultérieurs, il

est aussi parvenu à la découverte du principe d'équivalence qui forme, avec le premier, la base fondamentale de la Thermodynamique.

(*Comptes rendus*, 16 décembre 1878; Réimpression des *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, par S. Carnot, Gauthier-Villars, 1878).

XLV. — Notice sur les Laboratoires de l'École nationale des Mines.

Cette Notice contient des indications générales sur le mode d'enseignement de la Chimie à l'École des Mines et sur la disposition des *laboratoires*, où les élèves sont exercés à l'analyse des minéraux, des minerais, des produits d'usines, etc.

J'ai donné ensuite quelques explications sur le service du *Bureau d'essai* annexé à l'École depuis 1845, sur le mode d'admission des échantillons, dont l'examen se fait à titre gratuit dans l'intérêt de l'industrie nationale, et sur le nombre des analyses, groupées d'après la nature des échantillons.

La Notice se termine par une partie historique relative à l'École des Mines et aux professeurs qui, successivement, y enseignèrent la docimasie, de 1783 à 1876 : Sage, Vauquelin et Collet-Descotils, Berthier, V. Regnault, Ebelmen, Rivot et Moissenet.

(*Encyclopédie chimique*, publiée sous la direction de M. Fremy; *Annales des Mines*, 1881.)

XLVI. — Notice sur l'enseignement de l'École nationale supérieure des Mines.

Cette Notice, postérieure de huit ans à la précédente, a eu pour but de faire connaître, dans ses détails, l'organisation de l'École, la succession de ses différents cours, récemment modifiés, la part donnée aux exercices pratiques et au travail personnel des élèves, le rôle attribué à leurs voyages d'instruction, enfin les conditions auxquelles s'obtient le certificat d'Ingénieur civil des Mines.

(*Annales des Mines*, 1889.)

XLVII. — Rapport sur la création de cimetières périphériques.

Après avoir pris part aux travaux d'une première *Commission d'assainissement des cimetières*, dont le Rapport général avait été présenté par M. le Dr du Mesnil en 1880, je fus chargé de faire, en 1882, au nom d'une seconde Commission plus nombreuse, comprenant tous les membres de la première, un Rapport sur les emplacements qui pouvaient convenir à l'établissement de cimetières périphériques, à peu de distance de l'enceinte de la ville de Paris.

La Commission prit pour base de ses recherches les résultats des expériences faites sur l'atmosphère et sur les eaux dans les cimetières existants; elle admit comme démontré que, dans les conditions prescrites à Paris pour les inhumations, on ne peut redouter aucune infection de l'air; mais il importe de veiller à ce que les eaux souterraines ne puissent être contaminées. Pour cela, il faut surtout examiner si le terrain est perméable sur une assez grande profondeur, pour que l'on puisse compter sur une oxydation complète des produits de la décomposition des matières organiques des corps; il faut accessoirement se préoccuper de l'importance des nappes souterraines en mouvement, auxquelles viendront se mêler les eaux d'infiltration.

Après une visite attentive de tous les emplacements proposés par l'Administration, la Commission en a écarté un assez grand nombre et a déclaré propres à l'établissement des cimetières périphériques ceux de Montrouge-Pantin, Gentilly-Arcueil, Bagnolet, Pantin-Bobigny, Saint-Ouen et Nanterre.

Le Rapport contient des détails sur les divers emplacements, avec leurs plans et des coupes géologiques d'après des sondages spéciaux, exécutés à cette occasion, ou d'après des relevés faits dans les carrières ou dans les puits voisins.

(*Rapport présenté au nom de la Commission d'assainissement des cimetières*, par M. Ad. Carnot. — Imprimerie municipale, 1882.)

XLVIII. — Étude sur les terrains propres à recevoir les eaux d'égout de la ville de Paris.

Membre de la *Commission supérieure de l'assainissement de Paris* et secrétaire de l'une des Sous-Commissions, de 1883 à 1886, j'ai eu à lui faire différents Rapports; mais je ne parlerai ici que d'un seul travail, que j'ai présenté en 1885.

Je me suis proposé de déterminer l'emplacement et l'étendue des terrains qui pourraient se prêter à l'irrigation par les eaux d'égout, seul et unique moyen consacré par l'expérience pour purifier de très grandes quantités d'eaux et tirer parti des principes fertilisants qu'elles contiennent.

J'ai d'abord établi, d'une manière générale, les conditions nécessaires pour qu'un terrain puisse agir activement comme épurateur : il doit être filtrant, à la façon des sables et des graviers, de manière à multiplier les surfaces de contact entre l'eau à épurer et l'oxygène de l'air, et non pas compact ou fissuré, comme un calcaire; il doit être perméable sur une suffisante hauteur au-dessus de la surface de la nappe d'eau souterraine. Même lorsque ces conditions sont remplies, il convient de ne tenir compte que des étendues de terrains situées à une certaine distance des villes ou villages, assez grande pour ne leur causer aucune gêne, et à une altitude qui ne nécessite pas de trop fortes dépenses de conduite et de refoulement.

Appliquant ces principes aux régions qui entourent Paris, je n'ai considéré comme véritablement perméables que les terrains formés par les étages géologiques suivants : les *sables de Bracheux*, les *sables nummulitiques* du Soissonnais, les *sables de Beauchamp*, les *sables de Fontainebleau*, enfin les *sables diluviens* ou *graviers anciens* et les *alluvions modernes*.

Les *graviers anciens*, formant les terrasses de la vallée de la Seine, conviennent particulièrement bien pour recevoir les eaux d'égout, tout à la fois à cause de leur nature et à cause de leur situation topographique.

Les terrains perméables et favorablement situés, que j'ai figurés sur une carte, occupent une superficie totale d'environ 35000 hectares; si on laisse de côté tous ceux dont la distance dépasse 35^{km} ou 40^{km}, on

a encore une étendue de 25000 hectares. Or les 400000^{mc} d'eau, que fournissent journellement ou que pourront bientôt fournir les égouts de Paris, n'exigeront pas plus de 4000 à 5000 hectares pour une épuration complète. Même en prévoyant une augmentation très importante de la quantité d'eau distribuée à la capitale et qui se retrouverait à la sortie de ses collecteurs, j'ai pu conclure que les besoins atteindraient à peine le tiers de l'étendue disponible.

(*Commission supérieure de l'assainissement de Paris*, 1885.
Association française pour l'avancement des Sciences.
Congrès de Nancy, 1886.)

XLIX. — Carte géologique-agronomique du département de l'Indre (1864-1869).

Cette carte, à laquelle j'ai travaillé pendant cinq années de résidence à Limoges comme Ingénieur des Mines, est restée inédite; mais j'ai mis mon travail à la disposition du service de la *Carte géologique détaillée de la France*, qui l'a déjà utilisé pour la publication de quatre feuilles au $\frac{1}{80000}$ (Chateauroux, Chatellerault, Poitiers, Valençay) et s'en servira encore pour deux autres feuilles (Aigurande et Montluçon).

L. — Note sur l'avant-projet du chemin de fer d'Angoulême à Limoges (1868).

Ce travail a été fait et publié pour éclairer la Commission d'enquête sur les avantages respectifs de deux tracés rivaux, l'un par la vallée de la Vienne, Saint-Junien et La Rochefoucauld, l'autre par Montbron, Piégut et Lafarge. Il a fait ressortir les avantages techniques et économiques du premier tracé, qui a été définitivement adopté et exécuté.

Je ne ferai que mentionner, en terminant, quelques autres études relatives à des lignes de chemins de fer projetées dans le Centre de la France : l'une de Limoges à Clermont, une autre de Guéret à Saint-Sébastien, enfin une ligne à voie étroite suivant la vallée de la Dordogne, entre les mines de Champagnac et Saint-Denis-les-Martel.

17362 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

SUPPLÉMENT.

ANALYSE MINÉRALE ET GÉOLOGIE.

LI. — Essai des minerais d'antimoine.

L'antimoine ayant trouvé, depuis quelques années, des applications nouvelles et d'importants débouchés, l'exploitation et la vente de ses minerais sont devenues plus actives. On s'est plaint, à cette occasion, de l'insuffisance des procédés d'essai employés jusqu'ici pour régler le prix de vente des minerais. La voie sèche donne, en effet, des pertes très importantes, qui varient selon les circonstances, depuis 8 jusqu'à 30 pour 100 de la teneur véritable.

Après quelques tentatives inutiles pour améliorer les procédés usuels, j'ai pris le parti d'y renoncer tout à fait et d'y substituer une autre méthode, qui se rattache à la voie humide, mais en restant d'une pratique facile. Elle consiste essentiellement à dissoudre l'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré, à le précipiter par une lame d'étain et à le peser, après dessiccation, à l'état métallique.

Les minerais sulfurés se laissent facilement dissoudre. Les minerais oxydés résistent souvent beaucoup plus; pour éviter les pertes, on les transforme préalablement en sulfures, en les chauffant doucement dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, dans la fiole même où ils doivent être traités par l'acide chlorhydrique.

Pratiqué couramment, ce mode d'essai donne à peine lieu à des écarts de 1 pour 100 sur la teneur véritable.

(*Comptes rendus*, 14 mars 1892. — *Ann. des Mines*, 1892, t. I, p. 303).

LII. — Dosage du fluor.

Le fluor entre dans la composition d'un grand nombre de substances naturelles; mais on s'est le plus souvent borné à constater sa présence par des essais qualitatifs, à cause des difficultés que présente son dosage exact, surtout en présence des silicates.

La méthode que j'ai étudiée pour en faire le dosage est fondée sur le dégagement du fluor à l'état de composé volatil, lorsqu'on traite par l'acide sulfurique concentré un mélange intime de la matière fluorée avec une suffisante quantité de silice anhydre. Le fluorure de silicium est entraîné, par un courant d'air parfaitement sec, jusque dans un flacon renfermant une dissolution neutre de fluorure de potassium assez concentré. Il se fait une combinaison des deux fluorures :

$$SiFl^2 + KFl = KFl.SiFl^2 \quad \text{ou} \quad SiFl^4 + 2KFl = SiK^2Fl^6.$$

Le poids du fluosilicate de potasse permet de calculer exactement le fluor, qui a été dégagé à l'état de fluorure de silicium (34,511 p. 100). On pourrait aussi s'en servir, au besoin, pour calculer le silicium volatilisé sous la même forme (12,714 pour 100).

J'ai indiqué les précautions à prendre pour avoir des réactifs exempts de fluor, pour dessécher entièrement les tubes, pour retenir l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux qui pourraient se produire dans l'attaque de la matière fluorée, afin d'éviter toute cause d'erreur.

Le dosage du fluor devient alors une opération relativement assez simple et qui peut être répétée sur un grand nombre de substances. Je l'ai particulièrement appliquée aux matières directement attaquables par l'acide sulfurique concentré, notamment aux phosphates d'origine minérale ou organique, qui font l'objet du paragraphe suivant.

(*Comptes rendus*, 28 mars 1892.)

LIII. — Recherche du fluor dans les phosphates minéraux et dans les ossements modernes et fossiles.

L'analyse complète de quelques cristaux d'*apatite*, avec dosage direct du fluor par la méthode précédente, a confirmé l'exactitude de la formule théorique :

$$Ca(Fl, Cl) + 3(PO^5, 3CaO) \quad \text{ou} \quad Ca^3O^{12}P^3(Fl, Cl).$$

D'après cette formule, les apatites purement fluorées renferment, pour 100, 42,26 d'acide phosphorique et 3,77 de fluor.

La proportion relative des deux éléments s'est montrée presque semblable dans les *phosphorites fibreuses*, que l'on est ainsi conduit à assimiler aux apatites.

J'ai reconnu, au contraire, qu'elle est moindre dans les *phosphorites terreuses*, beaucoup plus faible et souvent presque négligeable dans les *phosphorites concrétionnées*, zonées et à surfaces mamelonnées, comme celles du Quercy, du Gard ou de l'Algérie.

Il semble donc que la cristallisation des phosphates ait été favorisée par la présence du fluor et entravée par son absence.

Dans les *phosphates sédimentaires*, qui souvent se sont substitués à des matières organisées, animales ou végétales, la proportion de fluor est presque toujours sensiblement égale à celle qu'on trouverait dans des apatites d'égale teneur en phosphore. Cette observation avait déjà été faite, en 1890, par M. Lasne, pour des phosphates provenant de quatre gisements; je l'ai vérifiée par l'analyse de phosphates appartenant à douze gîtes et à sept étages géologiques différents.

Quant à l'explication à donner de la genèse des fluophosphates sédimentaires, j'ai cru devoir la chercher dans l'examen comparé des ossements modernes et des ossements fossiles.

J'ai trouvé, en effet, que les premiers ne renferment jamais plus de 0,20 à 0,30 pour 100 de fluor et que, dans les os fossiles, au contraire, la proportion de fluor peut s'élever jusqu'à 2 et 3 pour 100.

Une pareille transformation ne peut être due qu'à l'action des liquides, qui sont venus en contact avec les os.

On peut l'attribuer à des infiltrations, soit de fluorure alcalin, soit de fluorure de calcium emprunté aux minéraux des roches du voisinage. Par des expériences synthétiques directes, j'ai vérifié que des os modernes, placés dans de semblables conditions, fixent peu à peu des quantités croissantes de fluor et que leur composition peut arriver à être très voisine de celle de l'apatite.

Il semble donc que la présence du fluor dans les phosphates sédimentaires puisse être expliquée, suivant les cas, soit par une action contemporaine de la formation des dépôts phosphatés, soit par une action métamorphique, analogue à celle qui se produit sur les phosphates des os. (*Comptes rendus*, 2 mai et 23 mai 1892).

TITRES ET FONCTIONS.

Lauréat du Concours général : Rhétorique, 1er prix de Version grecque (1855); — Philosophie, 2e prix de Dissertation française (1856); — Mathématiques spéciales, 2e prix de Physique (1858).

1858-1860. École Polytechnique (admis 12e, sorti 5e).

1860-1864. École nationale des Mines (admis 5e, sorti 2e).

1864-1869. Ingénieur des Mines à Limoges; Carte géologique agronomique de l'Indre.

1869-1877. Professeur de Chimie générale à l'École des Mines.

1870-1872. Maître des requêtes à la Commission provisoire chargée de remplacer le Conseil d'État.

1876. Chevalier de la Légion d'honneur.

1876. Professeur de Minéralogie et de Géologie à l'Institut national agronomique.

1877. Professeur de Docimasie, Directeur des laboratoires et du Bureau d'essai à l'École des Mines.

1882. Membre de la Commission supérieure d'assainissement.

1882. Inspecteur de l'École des Mines.

1883. Membre de la Commission spéciale de la Carte géologique détaillée de la France.

1891. Officier de la Légion d'honneur.

1892. Officier de l'Instruction publique.

Membre du Jury des récompenses aux Expositions universelles de Paris (1878), d'Anvers (1885), de Paris (1889).

Membre de la Société nationale d'Agriculture,
— du Conseil de la Société d'Encouragement à l'Industrie nationale,
— du Conseil de la Société pour l'Instruction élémentaire,
— du Conseil de la Société de Médecine publique et d'hygiène professionnelle,
— de la Société chimique, de la Société minéralogique, de la Société géologique, de la Société française pour l'avancement des Sciences, etc.

LISTE CHRONOLOGIQUE

DES

ÉTUDES PUBLIÉES PAR M. AD. CARNOT.

---

1. Notes de voyage dans le Harz (*Tour du monde,* 1863).
2. Notice sur le traitement métallurgique des minerais de plomb, cuivre, argent, or et bismuth dans les usines de Freiberg (*Annales des Mines,* 1864).
3. Note sur l'avant-projet du chemin de fer d'Angoulême à Limoges (Limoges, 1868).
4. Note sur un projet de chemin de fer entre Limoges et Clermont-Ferrand (Limoges, 1869).
5. Découverte d'un gisement de bismuth en France (*Association française pour l'avancement des Sciences. Congrès de Lyon,* 1873).
6. Sur le gisement de bismuth de Meymac (Corrèze) et sur quelques minéraux nouveaux de bismuth et de tungstène (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et *Annales de Chimie et de Physique,* 1874).
7. Nouveaux sels de bismuth. Application à la recherche de la potasse (*Association française. Congrès de Clermont-Ferrand,* 1876).
8. Nouvelle méthode de recherche et de dosage de la potasse (*Comptes rendus,* 31 juillet, 7 août 1876 et 25 juin, 30 juillet 1877).
9. Méthode de dosage volumétrique de la potasse (*Comptes rendus,* février 1878. — *Congrès des Stations agronomiques,* 1880).
10. Recherche de l'oxyde de plomb dans le sous-nitrate de bismuth des pharmacies (*Comptes rendus,* 18 mai et 29 juillet 1878).
11. Nouvelle méthode de traitement des minerais de bismuth (*Association française, Congrès de Paris,* 1878).

12. Observations sur l'Ouvrage imprimé et les Notes manuscrites de Sadi Carnot relatives à la Thermodynamique (*Comptes rendus*, 16 décembre 1878).

13. Sur un nouveau sulfate de manganèse naturel (mallardite) et une nouvelle variété de sulfate de fer (luckite) trouvés au sud du Lac salé (États-Unis d'Amérique) (*Comptes rendus*, 16 juin 1879).

14. Sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré par voie sèche dans les analyses (*Comptes rendus*, 21 juillet 1879).

15. Tableaux des essais de combustibles minéraux faits au Bureau d'essai de l'École des Mines (*Annales des Mines*, 1879).

16. Note sur deux variétés de diadochite (phospho-sulfate de fer) trouvées dans la mine d'anthracite de Peychagnard (Isère) (*Annales des Mines*, 1880; *Bulletin de la Société minéralogique*, 1880).

17. Sur une brèche volcanique susceptible d'être utilisée comme amendement agricole (*Comptes rendus*, 25 juillet 1881).

18. Les laboratoires de l'École nationale des Mines (*Encyclopédie chimique* de M. Fremy; *Annales des Mines*, 1881).

19. Sur le phosphate de chrome et son utilisation dans l'analyse chimique et dans l'industrie (*Comptes rendus*, 8 mai 1882).

20. Création de cimetières périphériques. Rapport fait au nom de la Commission d'assainissement des cimetières (*Imprimerie municipale*, 1882).

21. Sur de nouvelles réactions caractéristiques de sels d'or (*Comptes rendus*, 2 juillet 1883).

22. Sels de protoxyde d'or; dosage colorimétrique de l'or (*Comptes rendus*, 16 juillet 1883).

23. Silico-phosphate de chaux cristallisé, produit dans la déphosphoration des fontes (*Comptes rendus*, 30 juillet 1883).

24. Dosage de l'acide phosphorique dans les terres arables et dans les roches (*Comptes rendus*, 7 avril 1884).

25. Étude sur la trempe de l'acier par compression de M. Clémandot (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, juin 1884).

26. Rapport sur l'alliage de cuivre et de manganèse de M. Manhès (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, juillet 1884).

27. Sur l'origine et la distribution du phosphore dans la houille et le cannel-coal (*Comptes rendus*, 21 juillet 1884).

28. Sur la composition et les qualités de la houille, eu égard aux plantes qui l'ont formée (*Comptes rendus*, 4 août 1884).

29. Analyses des eaux minérales françaises, exécutées au Bureau d'essai de l'École des Mines (*Annales des Mines*, 1885).

30. Étude sur les terrains propres à recevoir les eaux d'égout de la Ville de Paris, présentée à la Commission supérieure d'assainissement, juin 1885 (Imprimerie Chaix).

31. Sur le choix des terrains propres à recevoir les eaux d'égout des villes. Application à la Ville de Paris (*Association française, Congrès de Nancy*, 1886).

32. Sur la séparation et le dosage du cuivre, du cadmium, du zinc, du nickel ou du cobalt, du manganèse et du fer (*Comptes rendus*, 15 et 22 mars 1886).

33. Sur la séparation de l'antimoine, de l'étain et de l'arsenic (*Comptes rendus*, 26 juillet, 2 août 1886).

34. Étude sur les réactions des vanadates au point de vue de l'analyse chimique (*Comptes rendus*, 20 juin, 27 juin, 11 juillet 1887).

35. Sur une nouvelle méthode de dosage de la lithine au moyen des fluorures. Application aux eaux minérales (*Comptes rendus*, 23 et 30 juillet 1888).

36. Sur l'emploi de l'eau oxygénée pour le dosage des métaux de la famille du fer : 1° chrome, 2° manganèse (*Comptes rendus*, 10 et 17 décembre 1888).

37. Sur les peroxydes de cobalt et de nickel et sur le dosage volumétrique de ces métaux (*Comptes rendus*, 25 mars 1889).

38. Sur la séparation du cobalt et du nickel après oxydation en liqueur ammoniacale (*Comptes rendus*, 8 avril 1889).

39. Sur les molybdates, les tungstates et les vanadates ammonio-cobaltiques. Séparation du cobalt et du nickel; séparation des sels cobalteux et cobaltiques (*Comptes rendus*, 15 et 22 juillet 1889).

40. Notice sur l'enseignement de l'École nationale supérieure des Mines (*Annales des Mines*, 1889).

41. Sur un nouveau procédé de dosage volumétrique de l'argent, du mercure et du thallium, au moyen de l'iodure de potassium (*Comptes rendus*, 29 juillet 1889).

42. Sur les sources minérales de Cransac (Aveyron) (*Comptes rendus*, 21 juillet 1890; *Annales des Mines*, 1890).

43. Sur la recherche et le dosage de très petites quantités d'aluminium dans les fontes et aciers (*Comptes rendus*, 15 décembre 1890; *Moniteur scientifique*, 1891).

44. Minerais de fer de la France, de l'Algérie et de la Tunisie, analysés au Bureau d'essai de l'École des Mines (*Annales des Mines*, 1890).

45. Sur l'essai des minerais d'antimoine (*Comptes rendus*, 14 mars 1892; *Annales des Mines*, 1892).

46. Sur le dosage du fluor (*Comptes rendus*, 28 mars 1892).

47. Recherche du fluor dans les différentes variétés de phosphates naturels (*Comptes rendus*, 2 mai 1892).

48. Recherche du fluor dans les os modernes et les os fossiles (*Comptes rendus*, 23 mai 1892).

49. Rapport sur le mode d'exécution des Cartes agronomiques communales (Société nationale d'Agriculture, 1892).

18676 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.